

004099649

WPI Acc No: 1984-245190/198440

XRAM Acc No: C84-103500

XRFX Acc No: N84-183413

**Electroluminescent device with high power conversion efficiency -  
comprising anode, hole injecting zone, organic luminescent zone and  
cathode**

Patent Assignee: EASTMAN KODAK CO (EAST )

Inventor: TANG C W; VANSLYKE S A

Number of Countries: 009 Number of Patents: 006

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 120673   | A    | 19841003 | EP 84301899 | A    | 19840321 | 198440 B |
| JP 59194393 | A    | 19841105 | JP 8458088  | A    | 19840326 | 198450   |
| US 4539507  | A    | 19850903 | US 83478938 | A    | 19830325 | 198538   |
| CA 1213662  | A    | 19861104 |             |      |          | 198649   |
| EP 120673   | B    | 19880601 |             |      |          | 198822   |
| DE 3471683  | G    | 19880707 |             |      |          | 198828   |

Priority Applications (No Type Date): US 83478938 A 19830325

Cited Patents: A3...8602; EP 44686; FR 1277534; FR 1511691; FR 2111265;

No-SR.Pub; US 3011978; US 3162642; US 3314894; US 3491106; US 3546127

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|--------|----------|--------------|
|-----------|------|--------|----------|--------------|

|           |   |      |  |  |
|-----------|---|------|--|--|
| EP 120673 | A | E 32 |  |  |
|-----------|---|------|--|--|

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL SE

|           |   |   |  |  |
|-----------|---|---|--|--|
| EP 120673 | B | E |  |  |
|-----------|---|---|--|--|

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL SE

Abstract (Basic): EP 120673 A

An electroluminescent device with a power conversion efficiency of at least  $9 \times 10$  power - 5 w/w, comprises (in sequence) an anode electrode; a hole-injecting zone; an organic luminescent zone; the zones having a combined thickness of not more than 1 micron; and a cathode electrode; at least one of the electrodes being capable of transmitting at least 80 % of radiation having wavelengths longer than 400 nm.

Pref. the luminescent zone comprises an electron-transporting cpd. that provides a max. electroluminescent quantum efficiency of at least  $5 \times 10$  power -4 photons/electron when used in a test driven at no more than the lesser of (i) 25 volts and (ii) the voltage which produces the max. power conversion efficiency of the device, the test device comprising (1) a hole-injecting zone comprising 1,1-his(4-di-p-tolylaminophenyl)cyclohexane, (I) and the hole injecting zone and luminescent zone having a combined thickness of no more than 1 micron, (2) an anode electrode that transmits at least 80 % of radiation having wavelengths longer than 400 nm, and (3) an indium cathode. The electron-transporting cpd. is pref. a specified optical brightener.

ADVANTAGE - The EL devices have high power conversion efficiency and can be operated at a driving voltage of not more than 25 volts.

Abstract (Equivalent): EP 120673 B

An electroluminescent device with a power conversion efficiency of at least  $9 \times 10$  power - 5 w/w, comprises (in sequence) an anode electrode; a hole-injecting zone; an organic luminescent zone; the zones having a combined thickness of not more than 1 micron; and a cathode electrode; at least one of the electrodes being capable of transmitting at least 80 % of radiation having wavelengths longer than 400 nm.

Pref. the luminescent zone comprises an electron-transporting cpd. that provides a max. electroluminescent quantum efficiency of at least  $5 \times 10$  power -4 photons/electron when used in a test driven at no more than the lesser of (i) 25 volts and (ii) the voltage which produces the max. power conversion efficiency of the device, the test device

comprising (1) a hole-injecting zone comprising 1,1-bis(4-di-p-tolylaminophenyl)cyclohexane, (I) and the hole injecting zone and luminescent zone having a combined thickness of no more than 1 micron, (2) an anode electrode that transmits at least 80 % of radiation having wavelengths longer than 400 nm, and (3) an indium cathode. The electron-transporting cpd. is pref. a specified optical brightener.

ADVANTAGE - The EL devices have high power conversion efficiency and can be operated at a driving voltage of not more than 25 volts.

Dwg.1/2

Abstract (Equivalent): US 4539507 A

Electroluminescent device comprises in sequence, anode electrode, hole injecting zone, organic luminescent zone and cathode electrode.

At least one electrode can transmit at least 80% of radiation of wavelength above 400 nm.

The luminescent zone comprises an electron transporting cpd. providing max. electroluminescent quantum efficiency of at least  $5 \times 10^4$  power-4 photons/electron, when used in a test device at 25V

or, if lower, the voltage which produces max. power conversion efficiency.

The test device has (2) a

hole-injecting zone consisting of 1,1-bis-(di-p-tolylaminophenyl)cyclohexane with the hole injecting zone and luminescent zone having total thickness up to 1 micron, (2) anode electrode transmitting at least 80% of radiation of wavelength over 400 nm and (3) indium cathode.

ADVANTAGE - The device has power conversion efficiency at least  $9 \times 10^4$  power-5 w/w and the zones have combined thickness of at most 1 micron.

(12pp)

Title Terms: ELECTROLUMINESCENT; DEVICE; HIGH; POWER; CONVERT; EFFICIENCY; COMPRISE; ANODE; HOLE; INJECTION; ZONE; ORGANIC; LUMINESCENT; ZONE; CATHODE

Derwent Class: E19; L03; P85; U11; U14

International Patent Class (Additional): C09K-011/06; G09F-013/22;

H01J-001/62; H05B-033/14

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E10-B01A; E10-B04A; E24-A01; E24-A02; E24-A03; L03-C02C

Manual Codes (EPI/S-X): U11-A09; U14-J

Chemical Fragment Codes (M3):

\*03\* G010 G013 G019 G030 G035 G038 G113 G563 H1 H103 H142 M1 M113 M119 M121 M129 M143 M149 M150 M210 M211 M240 M283 M320 M414 M510 M520 M533 M541 M782 M903 Q454 R043

\*04\* G010 G013 G015 G019 G030 G035 G038 G039 G050 G100 G111 G112 G563 G573 G599 H1 H103 H141 H142 M111 M119 M121 M129 M132 M143 M149 M150 M210 M211 M240 M273 M282 M283 M311 M320 M321 M342 M343 M414 M510 M520 M531 M532 M533 M540 M541 M542 M543 M782 M903 Q454 R043

Chemical Fragment Codes (M4):

\*01\* D012 D019 D021 D022 D023 D029 D040 D049 D711 D799 E400 E499 E600 E699 F012 F013 F014 F015 F111 F211 F421 F521 F570 F610 F630 F710 F730 G010 G011 G012 G013 G019 G040 G100 H600 H608 H609 H641 H642 H643 H721 H722 H723 H724 H725 J011 J131 L143 M1 M111 M112 M113 M114 M115 M116 M119 M121 M124 M126 M133 M134 M139 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M280 M281 M282 M283 M312 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M332 M342 M412 M511 M512 M520 M521 M530 M531 M532 M533 M540 M782 M903 Q454 Q613 R043 W003 W030 W335

\*02\* A103 A212 A313 A430 A960 C710 D021 D621 H4 H401 H441 H8 M280 M320 M411 M511 M520 M530 M540 M630 M782 M903 Q454 Q613 R043 W002 W030 W335

Ring Index Numbers: 00085; 00090; 00096

Derwent Registry Numbers: 1164-S

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—194393

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 05 B 33/14  
// C 09 K 11/06

識別記号

庁内整理番号  
7254—3K  
7215—4H

⑭ 公開 昭和59年(1984)11月5日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑮ 改良された電力転換効率をもつ有機エレクトロルミネッセント装置

⑯ 特 願 昭59—58088

⑰ 出 願 昭59(1984)3月26日

優先権主張 ⑱ 1983年3月25日 ⑲ 米国(US)  
⑳ 478938

㉑ 発 明 者 スチーブン・アーランド・バン  
スリク  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
14613 ロチェスター市ビアーボ

ント・ストリート324

㉒ 発 明 者 チヤン・ウオン・タン  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
14626 ロチェスター市バーモン  
ト・ドライブ197

㉓ 出 願 人 イーストマン・コダック・カン  
パニー  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
14650 ロチェスター市ステート  
ストリート343

㉔ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外4名

明 細 書

1. [ 発明の名称 ]

改良された電力転換効率をもつ有機エレクトロルミネッセント装置

2. [ 特許請求の範囲 ]

順次陽極、正孔インжекシオン領域、有機発光領域(これらの領域を合わせた厚さは1 $\mu$ mを超えない)、および陰極からなり、

これらの電極のうち少なくとも一方は400nm以上の波長をもつ輻射線の少なくとも80%を透過させることができ、かつ

少なくとも $9 \times 10^{-1}$  W/W の電力転換効率をもつエレクトロルミネッセント装置。

3. [ 発明の詳細な説明 ]

本発明は、有機化合物を発光手段とする、電気信号にตอบสนองして発光するエレクトロルミネッセント装置に関する。

有機エレクトロルミネッセント装置がそれらの対抗品と十分に対抗しうるものとなるためには、対抗しうるコストにおいてそれらの電力転

換効率が増大することが望ましい。電力転換効率とは入力に対する出力の比(通常はW/W)と定義され、装置の駆動電圧の函数である。経済的な駆動回路部品を用いる駆動電圧、すなわち25ボルトを超えない電圧に関しては、電力転換効率は無機電極の場合 $1 \times 10^{-1}$  W/W以下に限定されている。 $10^{-1}$  W/W以上の電力転換効率をもつ、厚いフィルム(>5 $\mu$ m)または単結晶を用いる有機エレクトロルミネッセント装置が開発されてはいる。しかしそれらの厚さが比較的大きいため、この種の装置を駆動させるのに要する電圧はかなり高い、すなわち100ボルトまたはそれ以上である。

駆動電圧を25ボルト以下に低下させるためには薄膜型エレクトロルミネッセント装置が望ましい。これはここでは有効な帯域または層の厚さ、すなわち電極間にある物質の厚さが1 $\mu$ mを超えない装置を意味する。ピンホールの問題を考えると薄膜の形態を達成することは特に困難であった。ピンホールは電池をショートさせ

るので受入れられない。たとえばドレスナー、RCAレビュー、Vol. 30, 322頁(1969年6月)、特に326頁を参照されたい。ピンホールの形成を防止するために、被覆用配合物中に結合剤を使用することが好都合とされている。この種の結合剤の例には付加重合体たとえばポリステレン、および縮合重合体たとえばポリエステルが含まれる。電池のショートは避けられるが、結合剤を使用することは不満足な場合がある。このためには溶剤被覆加工法を用いる必要があり、ある層の溶剤は下層の溶剤としても作用する可能性があり、これにより層間の明確な境界設定が妨げられる。結合剤を必要とする1層を溶剤被覆したのち結合剤を必要としない層(1層または多層)を蒸着させる方法は考えられるが、逆の順序すなわち発光層を溶剤被覆する場合、溶剤が下層に影響を与えた場合の実用性は証明されていない。

米国特許第4,356,429号明細書に記載された電池は、正孔インジェクション帯域

(hole injecting zone)としてポルフィリン系化合物からなる層をもつ本発明のものと同一型の装置の一例である。

上記特許のセルは先行技術のセルよりも著しい改良を示したが、望まれている電力転換効率、すなわち25ボルトを越えない駆動電圧を用いた場合に少なくとも $9 \times 10^{-1}$  W/Wの水準を達成していない。正孔インジェクション層内のポルフィリン系化合物は有色であるため、セルにより放出される光を若干吸収するという望ましくない傾向を示す。またポルフィリン系化合物は有効に発光するために必要な正孔および電子の有効な発光的再結合を妨げられると思われる。

本発明の目的は、少なくとも1桁改良された、すなわち少なくとも $9 \times 10^{-1}$  W/Wに及ぶ電力転換効率をもつエレクトロルミネッセント(以下"EL")装置を提供することである。

本発明によれば、順次陽極、正孔インジェクション帯域、有機発光帯域(これらの帯域を含

むせた厚さは1  $\mu$ mを越えない)、および陰極からなり、

これらの電極のうち少なくとも一方は400nm以上の波長をもつ輻射線の少なくとも80%を透過させることができ、かつ

少なくとも $9 \times 10^{-1}$  W/Wの電力転換効率をもつエレクトロルミネッセント装置が提供される。

好ましくはこの装置の発光帯域は、1) 25ボルト以下および1) この装置の最大電力転換効率を与える電圧以下で駆動される試験装置に用いた場合、少なくとも $5 \times 10^{-1}$  光子/電子のエレクトロルミネッセント量子効率を与える電子伝達化合物からなる。上記試験装置は1) 本質的に1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサンからなる正孔インジェクション帯域(この正孔インジェクション帯域と上記の発光帯域を合わせた厚さは1  $\mu$ mを越えない)、2) 400nm以上の波長をもつ輻射線の少なくとも80%を透過させる陽極、および

3) インジウム製陰極から構成される。

本発明の装置は必要とされる改良された電力転換効率を示す。

本発明の装置において発光帯域または正孔インジェクション帯域はそれぞれ電子伝達化合物からまたは正孔伝達化合物から作成され、これは本発明の実施態様の多くにおいてそれぞれの帯域に結合剤を用いずに行われる。

本発明のさらに他の有利な特色は、正孔インジェクション層用として、与えられた輻射線に対し実質的に透過性である化合物が見出されたことである。

本発明の他の有利な特色は添付の図面を考慮に入れて後記の好ましい実施態様を参照することにより明らかになるであろう。第1図は電源に接続した本発明装置の一部の概略的断面図であり、

第2図は本発明に従って製造された装置に関する電力転換効率対エレクトロルミネッセント量子効率を示す対数-対数グラフである。

正孔インジェクション物質および発光物質は各帯域内に存在する(この帯域が層であっても他のものであっても)。好ましいエレクトロルミネッセント装置においてこれらの物質は順次重なった被膜ないしは層中に存在する。

正孔インジェクション層は正孔伝達化合物からなり、一方発光層は電子伝達化合物からなる。

本発明者らは、発光のよう駆動および構成されるセルに用いた場合に  $5 \times 10^{-4}$  光子/電子を超える E.L. 量子効率を与える特定の電子伝達化合物があることを見出した。電力転換効率と E.L. 量子効率の間には直接的な関係があるので、これらの化合物を用いると前記の駆動電圧に関して電力転換効率は少なくとも  $9 \times 10^{-4}$  W/W となることが保証される。これらの化合物は容易に薄膜の形態で沈着するので、有効領域を合わせた厚さが  $1 \mu\text{m}$  を超えない薄膜型装置が容易に得られる。

本発明の装置に用いられる電子伝達化合物は、酸化還元反応において還元される化合物であ

る。本発明において特に有用なものは、前記の試験に關して少なくとも  $5 \times 10^{-4}$  E.L. 量子効率を与える電子伝達化合物である。周知のように E.L. 量子効率は単純に外部回路で測定される電子/秒に対する、セルから放出される光子/秒の比に等しい。この効率を電力転換効率 (W/W の単位で定義される) と混同してはならない。

電子伝達化合物が少なくとも  $5 \times 10^{-4}$  光子/電子 (すなわち 0.05%) の E.L. 量子効率を与えるか否かを判定するためには下記の試験を行う。

E.L. セルは下記の順序で構成される：

400 nm 以上の波長をもつ輻射線の少なくとも 80% を透過させる陽極 (たとえばネサトロン (Nesatron, 商標) ガラス)；本質的に 1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサンからなる正孔インジェクション層；問題の電子伝達化合物の層；およびインジウム製陰極。ここで正孔インジェクション層と発光層は合わせて厚さ  $1 \mu\text{m}$  を超えない。駆

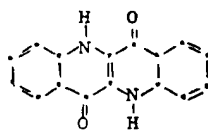
動電圧をかけ、最大電子転換効率または 2.5 ボルトのいずれかに達するまで (いずれが先に起こるとしても) 高める。この電圧において最大 E.L. 量子効率を測定する。

表 1 には、上記のように構成され、かつ上記の電圧で駆動される装置において試験した場合の若干の有用な電子伝達化合物に関する E.L. 量子効率を示す。これらの例のそれぞれにつき、最大 E.L. 量子効率の電圧は 2.5 ボルトの制限以下であった。

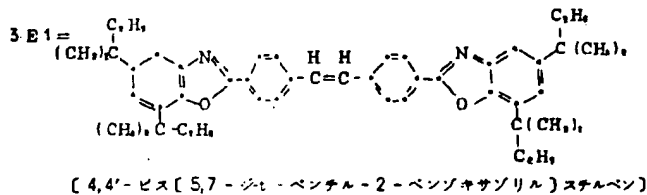
| 試 験 電 圧   | E.L. 量子効率<br>$\times 10^{-4}$ | 測定点における<br>駆動電圧 |
|---|-------------------------------|-----------------|
|   |                               | 1.8 V           |
| ネサトロン陽極/エビンドリジオン<br>(1500 Å)/インジウム(In)陰極          |                               | 2.0 V           |
| (比較例)   |                               | 2.0 V           |
| ネサトロン陽極/HI-1(75nm)/E1 <sup>*</sup><br>(75nm)/In陰極 | $1 \times 10^{-2}$            | 1.5 V           |
| ネサトロン陽極/HI-1(75nm)/E2 <sup>*</sup><br>(75nm)/In陰極 | $8 \times 10^{-3}$            | 1.25 V          |
| ネサトロン陽極/HI-1(75nm)/E3 <sup>*</sup><br>(75nm)/In陰極 | $3 \times 10^{-3}$            | 2.4 V           |
| ネサトロン陽極/HI-1(75nm)/E4 <sup>*</sup><br>(75nm)/In陰極 | $3 \times 10^{-3}$            | 1.5 V           |
| ネサトロン陽極/HI-1(75nm)/E5 <sup>*</sup><br>(75nm)/In陰極 | $1.5 \times 10^{-2}$          | 1.4 V           |
| ネサトロン陽極/HI-1(75nm)/E6 <sup>*</sup><br>(75nm)/In陰極 | $5 \times 10^{-3}$            |                 |
| ネサトロン陽極/HI-1(75nm)/E7 <sup>*</sup><br>(75nm)/In陰極 | $8 \times 10^{-3}$            |                 |

E5を除いて有効電子1個に因増五入した。

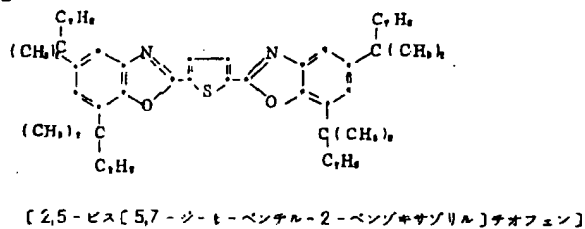
1 エピドリジン＝



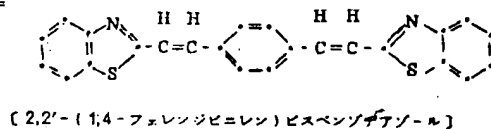
2 HI-1＝1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン



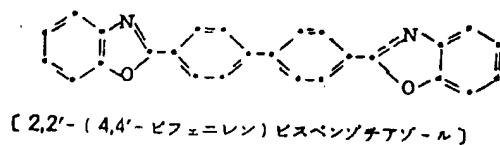
4 E2＝



5 E3＝

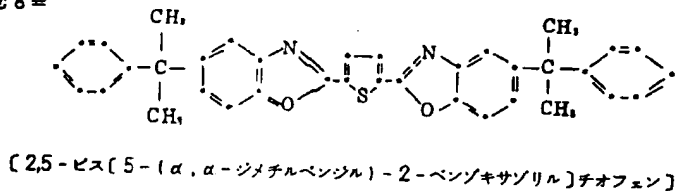


6 E4＝

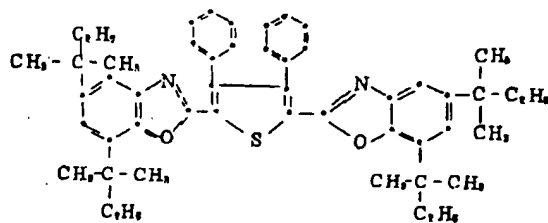


7 E5＝ビス(8-ヒドロキシキノリン)マグネシウム

8 E6＝



9 E7＝



ここで用いられる正孔インジェクション層の正孔伝達化合物は、電極を与えられた2個の電極間に配設されて陽極から正孔がインジェクトされた場合、正孔を適切に陰極へ伝達することができる化合物である。好ましい正孔伝達化合物は、 $10^1 \sim 10^5$  ボルト/cmの電場を与えられた電極間に層が配設された場合少なくとも  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/ボルト・秒の正孔移動係数をもつ。最も好ましい正孔伝達化合物は容易にかつ可逆的に酸化されうる芳香族アミンであることが見出された。

より好ましくは、正孔インジェクション層は本質的に無色である。これは陽極に隣接した位置にあり、陽極は透明な電極であることが好ましい。従って正孔伝達化合物も400nm以上の波長において少なくとも90%透過性であることが好ましい。

前記の光透過性をもつ有用な正孔伝達化合物の好ましい例には、室温で固体であり、かつ少なくとも1個の窒素原子が置換基でトリ置換さ

れた（そのうち少なくとも1個はアリール基または置換アリール基である）アミンが含まれる。アリール基上の有用な置換基の例には、1～5位の炭素原子をもつアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基およびアミル基；ハロゲン原子、たとえば窒素原子およびフッ素原子；ならびに1～5個の炭素原子を有するアルコキシ基、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブチル基およびアミル基である。

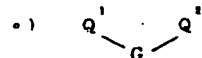
本発明に用いられる正孔伝達化合物のあるもの、および電子伝達化合物のあるものは、薄膜形成性化合物であるという付加的な性質をもつことが注目される。ここで用いられるようにある化合物がこの物質を電極などの支持体上に0.5μm以下の厚さで施した場合に“薄膜形成性”である場合、これは実質的にピンホールを含まない膜を形成する。しかしある化合物が薄膜形成性であるということは必ずしも0.5μmよりも多量に存在しないということ意味する

わけではない。有効帯域の一方の層がこの種の薄膜形成性化合物である場合、両層において結合剤を除くことができるという点でこの薄膜形成性は有用である。従って本発明の一実施態様においては、発光層および正孔インジェクション帯域の双方が結合剤を含有しない。

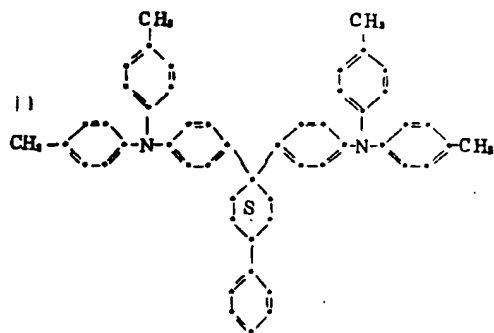
あるいは他の場合には正孔と電子の発光的再結合を妨げない結合剤も本発明に有用である。

前記のように薄膜を形成しうる化合物の有用な例を以下に示す。特に有用な例には複素環もしくは炭素環、および3個以上の炭素原子を有する脂肪族鎖少なくとも2個を含有するか、あるいは少なくとも2個の基すなわちそれぞれ1重結合の端りに同位しうる基および/または少なくとも3個の芳香族もしくは飽和炭素環を含む基を含有する化合物が含まれる。

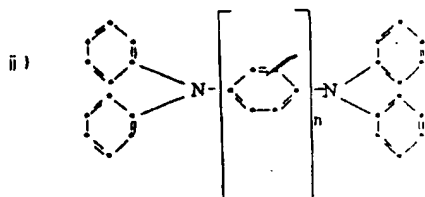
たとえば薄膜形成性である正孔伝達化合物には次式の構造をもつものが含まれる。



上記式中Q<sup>1</sup>およびQ<sup>2</sup>は別個に窒素原子および/または炭素原子（それらのうち少なくとも1個は芳香族のもの、たとえばフェニル基である）を含有する基である。炭素環は飽和された環、たとえばシクロヘキシル基およびシクロヘプチル基であってもよく；Gは連結基、たとえばシクロアルキレン基、たとえばシクロヘキシレン基；アリレン基たとえばフェニレン基；アルキレン基たとえばメチレン基、エチレン基およびプロピレン基；あるいはC-C結合である。炭素）の範囲内の個々の例には、特に下記のものが含まれる。次式の構造をもつ1,1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノ)フェニル-4-フェニル-シクロヘキサン；



i) 1,1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; および次式の構造をもつ化合物



(上記式中 n は 2~4 の整数である)。たとえば 4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クワドリフ

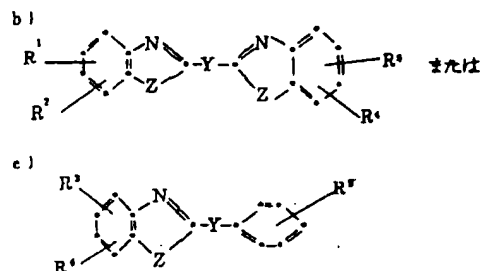
これらの式中  $R^1, R^2, R^3$  および  $R^4$  は別個に水素原子; 1~10個の炭素原子を有する飽和脂肪族残基、たとえばプロピル基、i-ブチル基およびヘプチル基; 6~10個の炭素原子を有するアリール基、たとえばフェニル基およびナフチル基; あるいはハロゲン原子、たとえば塩素原子およびフッ素原子であるか; あるいは  $R^1$  と  $R^2$ 、または  $R^3$  と  $R^4$  が一緒になって、1~10個の炭素原子を有する飽和脂肪族残基(たとえばメチル基、エチル基およびプロピル基)少なくとも1個を含んでいてもよい縮合芳香族環を完成するために必要な原子を構成し、

$R^5$  は 1~20個の炭素原子を有する飽和脂肪族残基、たとえばメチル基、エチル基およびn-アイコシル基; 6~10個の炭素原子を有するアリール基、たとえばフェニル基およびナフチル基; カルボキシ基; 水素原子; シアノ基; あるいはハロゲン原子、たとえば塩素原子およびフッ素原子であり; ただし式 c) において  $R^3, R^4$  および  $R^5$  のうち少なくとも2個は3~

x=1。

さらに他の有用な正孔伝達化合物には米国特許第 4,175,960 号明細書 13 欄 13 行から 14 欄 42 行に列挙されたもの、たとえばビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタンおよび N,N,N'-トリ(p-トリル)アミンが含まれる。

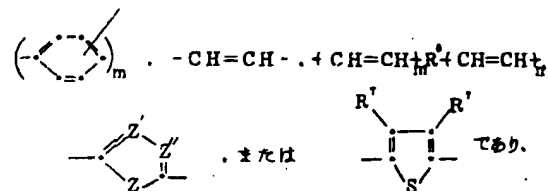
薄膜形成性の電子伝達化合物に類しては、好ましい例には発光増白剤が含まれる。最も好ましいものは次式の構造をもつ発光増白剤である。



10個の炭素原子を有する飽和脂肪族残基、たとえばプロピル基、ブチル基またはヘプチル基であり、

Z は -O-, -NH- または -S- であり;

Y は  $-R^5-CH=CH-CH(R^6)-$ 、



m は 0~4 の整数であり;

n は 0, 1, 2 または 3 であり;

$R^1$  は 6~10個の炭素原子を有するアリレン基、たとえばフェニレン基およびナフチレン基であり;

$R^2$  は水素原子または 6~10個の炭素原子を有するアリール基であり; そして

$Z'$  および  $Z''$  は別個に N または CH である。

上記の脂肪族残基は置換されていてもよい。並

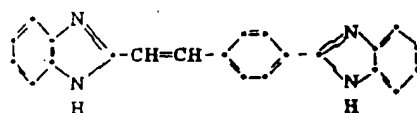


換された脂肪族残基の場合の置換基には、1～5個の炭素原子を有するアルキル基、たとえばメチル、エチル基およびプロピル基；6～10個の炭素原子を有するアリール基、たとえばフェニル基およびナフチル基；ハロゲン原子、たとえば塩素原子およびフッ素原子；ニトロ基；ならびに1～5個の炭素原子を有するアルコキシ基、たとえばメトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基が含まれる。

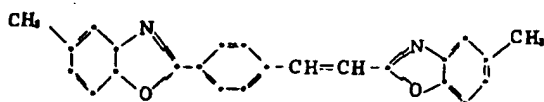
特に好ましい発光増白剤の例には下記のものが含まれる。2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル)-1,3,4-チアジアゾール；4,4'-ビス(5,7-*t*-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル)スチルベン；2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル)チオフェン；2,2'-(*p*-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾール；4,4'-ビス(2-ベンゾキサゾリル)ビフェニル；2,5-ビス[5-( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2-ベンゾキサゾリル]チオフェン；4,4'-

ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾキサゾリル]スチルベン；および2,5-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェン。

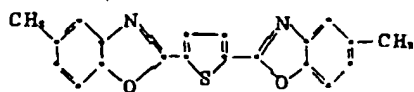
さらに他の有用な発光増白剤はケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ、1971、628～637頁および640頁に列挙されている。すては薄膜形成性ではないものは、一端または両端の環に脂肪族の基を結合させることによって薄膜形成性に行うことができる。この種のさらに有用な発光増白剤には、たとえば下記のものが含まれる。



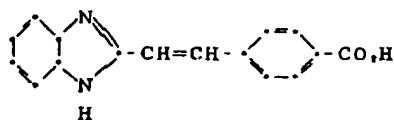
[2-(2-(4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル)ビニル)ベンゾイミダゾール]



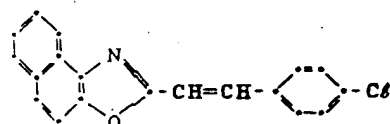
[5-メチル-2-(2-(4-(5-メチル-2-ベンゾキサゾリル)フェニル)ビニル)ベンゾキサゾール]



[2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾキサゾリル)チオフェン]



[2-(2-(4-カルボキシフェニル)ビニル)ベンゾイミダゾール]  
および



[2-(2-(4-クロロフェニル)ビニル)ナフト[1,2-d]オキサゾール]

さらに他の有用な薄膜形成性の電子伝達化合物には8-ヒドロキシキノリンの金属錯体が含まれ、その際金属は好ましくはZn、Al、MgまたはLiである。

有効性の一方が薄膜形成性である場合、容易に認められるようにピンホールのため装置がショートすることはないので、他方は薄膜形成性である必要はない。たとえば有用な酸塩は、前記の薄膜形成性化合物からなる正孔インジェクション層、および薄膜形成性でない化合物、たとえば1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエンからなる発光層を含む。

前記の表1から明らかなように、有用な電極材料は酸塩「ネザロン」のもとにPPGI

ンダストリーズ社から得られる被覆ガラス陽極がきまれ、有用な陽極電極にはインジウムが含まれる。一般のいかなる陽極および陰極もそれが適切な仕事関数値をもつならば使用できる。たとえば陽極は高い仕事関数をもつべきである。他の有用な陽極の例にはいずれかの半透明な高い仕事関数をもつ導電性材料、たとえば酸化スズ、インジウム、酸化スズ、ニッケルまたは金で被覆したガラスが含まれる。好ましくは、この種の陽極は10~1000オーム/スクエア(ohms/square)のシート抵抗、および400nm以上の波長に対し80%の光透過率をもつ。このように高い光透過率を少なくとも90%という正孔伝達化合物の透過率と合わせた場合に、本発明に従って作成された装置の青色である卓越した電力転換効率が保証される。

他の有用な陰極の例には低い仕事関数をもつ他の金属、たとえば銀、スズ、鉛、マグネシウム、マンガンおよびアルミニウムが含まれる。金属が陰極により発生するルミネッセンスに対

して高い透過率をもつか否かは関係ない。

第1図は本発明に従って製造されたエレクトロルミネッセント装置を示す。これは酸化スズ、インジウムの半透明被膜16で被覆されたガラス製支持体14からなる陽極12を含む。この上に正孔インジェクション層18が配置される。発光層20は層18上に配置される。層18および20の一方または双方が薄膜形成性化合物である。陰極22は層20上に配置され、リードワイヤ24が装置を電源26に接続する。電源26を入れると陽極12で発生した正孔は層18と20の界面へ伝達され、ここで陰極22から伝達された電子と結合し、可視光線hνを発する。

電源26が装置10の最大出力点の電圧たとえば15~25ボルトで操作される場合、最大電力転換効率は少なくとも $9 \times 10^{-3}$  W/Wである。ある場合にはこの効率が $2 \times 10^{-3}$ に及ぶことが認められた。本発明の装置は改良された電力転換効率の結果1700 cd/m<sup>2</sup>、1500フィ-

トランペルト)に及ぶ最大輝度を生じることが認められた。

本発明の装置は常法により作成される。すなわち正孔インジェクション層、発光層および陰極をそれぞれ層被覆法または蒸着により施す。正孔インジェクション層が最初に形成されることが好ましい。発光層に有用な溶剤が正孔インジェクション層に対しても良好な溶剤である場合、発光層を形成するためには蒸着が好ましい。ここで用いられる“蒸着”には蒸気相からの沈着のあらゆる形態が含まれ、真空中で行われるものも含まれる。

下記の実施例により本発明をさらに説明する。これらの実施例において最大輝度は不可逆的破壊を生じる電圧のすぐ下の電圧で測定される。若干の実施例において駆動電圧について2.5Vという好ましい限界を超える輝度に関する電圧が示されているのはこのためである。

#### 実施例1

第1図のものと類似したエレクトロルミネッセント装置(以下“セル”)を以下により製造した。

1) 陽極を作成するため、ネザロンガラスをまず0.05μmアルミナの研摩材で数分間研摩した。次いでイソプロピルアルコールおよび蒸留水の1:1(M)混合物中で超音波洗浄した。次いでこれをイソプロピルアルコールですすぎ、真空で送風乾燥させた。最後に、使用前にこれをトルエン中で超音波洗浄し、真空で送風乾燥させた。

2) 1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン(HI-1)をネザロンガラス上に一般的な真空蒸着法により沈着させた。すなわち上記物質を電氣的に加熱されたタングステン製ボートから320℃の温度で $5 \times 10^{-3}$ トルの系内圧力において蒸着させた。ネザロンガラスに沈着した生成HI-1フィルムの厚さは75nmであった。

3) 次に4,4'-ビス(5,7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾキサゾリル)スチルベン(E1)

を2)に記載したと同じ手法を用いて、ただし供給源温度350℃を採用してHI-1層の上部に沈着させた。E1層の厚さも75nmであった。

4) 次いでインジウムをE1フィルムの上部にシャドーマスクを介して沈着させた。In電極の面積は0.1cm<sup>2</sup>であり、これもエレクトロルミネッセントセルの有効面積を規定した。

出来上がったセルはネガトロンガラス電極をプラスとしてバイアスをかけた場合、青緑色の光を放出した。放出された光は520nmに最大放出を有していた。達成された最大輝度は与えられた電圧が22Vである場合、電流密度140mA/cm<sup>2</sup>において340cd/m<sup>2</sup>であった。20Vで駆動した場合、最大電力転換効率は $1.4 \times 10^{-3}$  W/Wであり、最大エレクトロルミネッセント量子効率は $1.2 \times 10^{-3}$  光子/電子であった。

#### 実施例2

薄膜形成性でない正孔インジェクション層の

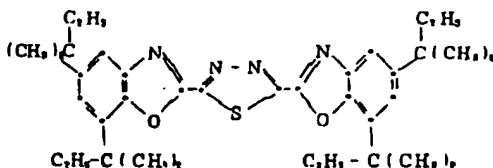
20ボルトで駆動した場合、最大電力転換効率は $8.1 \times 10^{-4}$  W/Wであり、最大EL量子効率は $6.9 \times 10^{-3}$  光子/電子であった。

これらの結果は、発光層が薄膜形成性化合物からなるためピンホールを含まないならば正孔インジェクション層は薄膜形成性でなくてもよく、また結合剤を含有しなくてもよいことを証明している。

#### 実施例3

発光層用の他の物質

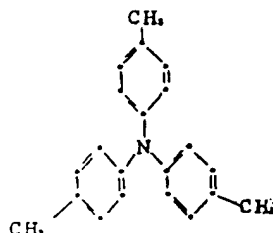
実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただし下記の蛍光増白剤を発光層として用いた。



(2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル)-1,3,4-チアゾール)

使用

実施例1に記載したようにエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただしN,N,N'-トリ(p-トリル)アミンを正孔インジェクション層としてHI-1の代わりに使用した。このアミンは次式の構造をもつ。



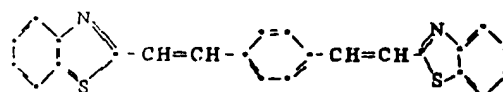
セルは実施例1に記載したのと同じ方法で製造された。ただしアミン蒸発のための供給源温度は120℃であった。厚さは75nmであった。このセルに30Vをかけた場合、電流密度40mA/cm<sup>2</sup>および最大輝度102cd/m<sup>2</sup>が得られた。放出された光はこの場合も青緑色であり、520nmに最大放出を有していた。

実施例1と同様にしてセルを製造した。ただし蛍光増白剤の蒸発のための供給源温度は260℃であった。放出された光は橙色であり、590nmに最大放出を有していた。得られた最大輝度は30Vおよび40mA/cm<sup>2</sup>において340cd/m<sup>2</sup>であった。20Vで駆動された場合、最大電力転換効率は $1.5 \times 10^{-3}$  W/Wであり、最大EL量子効率は $1.4 \times 10^{-2}$  光子/電子であった。

#### 実施例4

発光層用の他の物質

実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただし2,2'-(p-フェニレンジビニレン)ビスベンゾチアゾール(E3)を発光層として用い、300℃で蒸発させた。



E3

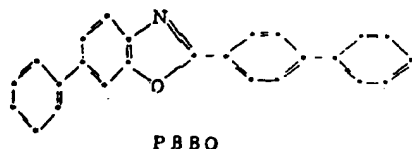
このセル(ネガトロン/HI-1/E3/In)

は緑色の光を放出し、これは560nmに最大放出を有していた。得られた最大輝度は17.5Vおよび200mA/cm<sup>2</sup>において340cd/m<sup>2</sup>であった。15Vで駆動した場合、最大電力伝換効率は $4 \times 10^{-4}$ W/Wであり、最大エレクトロルミネッセント量子効率は $3 \times 10^{-3}$ 光子/電子であった。

## 実施例5

## 発光用他の物質

前記実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただし2-(4-フェニル)-6-フェニルベンゾキサゾール(PBBO)を発光剤としてE1の代わりに用い、200℃で蒸発させた。



| 実施例 | 色 | 大放出   | 最大輝度   | 最大電力伝換効率                    | 最大EL量子効率                      | 駆動電圧 |
|-----|---|-------|--|-----------------------------|-------------------------------|------|
|     |   |       |  |                             |                               |      |
| 6   | 緑 | 530nm | 680cd/m <sup>2</sup><br>(19Vおよび<br>150mA/cm <sup>2</sup><br>において)  | $7 \times 10^{-4}$<br>W/W   | $5 \times 10^{-3}$<br>光子/電子   | 15V  |
| 7   | 緑 | "     | 1700cd/m <sup>2</sup><br>(20Vおよび<br>300mA/cm <sup>2</sup><br>において) | $1.4 \times 10^{-3}$<br>W/W | $8.4 \times 10^{-3}$<br>光子/電子 | 14V  |

このセル(ネガトロン/HI-1/PBBO/In)は白青色の光を放出した。得られた最大輝度は25Vおよび50mA/cm<sup>2</sup>において34cd/m<sup>2</sup>であった。20Vで駆動した場合、最大電力伝換効率は $9.5 \times 10^{-4}$ W/Wであり、最大エレクトロルミネッセント量子効率は $8 \times 10^{-4}$ 光子/電子であった。

## 実施6および7

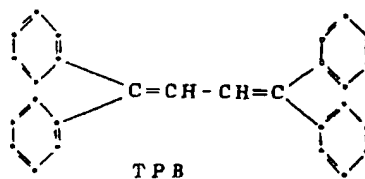
## 発光用他の物質

実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただし発光剤はE1の代わりに2,5-ビス[5-( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2-ベンゾキサゾリル]チオフェン(実施例6)および2,5-ビス[5,7-ジ- $\alpha$ -ベンチル-2-ベンゾキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェンからなり、340℃の温度で蒸発させた。図1に結晶を示す。

## 実施例8

## 薄膜形成性でない量子伝達化合物

実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただし、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(TPB)を発光剤として用いた。



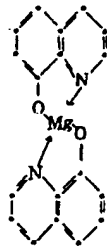
TPB昇蒸のための供給源温度は210℃であった。このセルは青色の光を放出し、これは450nmに最大放出を有していた。得られた輝度は20Vおよび200mA/cm<sup>2</sup>において102cd/m<sup>2</sup>であった。15Vで駆動した場合、最大電力伝換効率は $2 \times 10^{-4}$ W/Wであり、最大エレクトロルミネッセント量子効率は $1.2 \times 10^{-3}$ 光子/電子であった。このセルは蒸発したTPB

層の不均質なかつ薄膜形成性でない性質にもかかわらず機能した。TPB層は顕微鏡下で見た場合小さなクラスターのモザイクの外観を有していた。

#### 実施例9および10

電子伝達化合物として8-ヒドロキシキノリンの金属錯体を使用

実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただしビス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(実施例9)、および次式



(実施例10)

| 実施例 | 最大放光された光の色長 | 最大輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> )        | 電力<br>駆動効率<br>(W/W)  | 最大<br>EL<br>電子効率              | 駆動<br>電力 |
|-----|-------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------|
| 9   | 緑 515nm     | 340<br>(15Vおよび<br>50mA/cd<br>において)  | $8.2 \times 10^{-4}$ | $5.8 \times 10^{-3}$<br>光子/電子 | 15V      |
| 10  | 緑 546nm     | 340<br>(24Vおよび<br>100mA/cd<br>において) | $1.4 \times 10^{-4}$ | $1.5 \times 10^{-3}$<br>光子/電子 | 24V      |

の構造をもつビス(8-ヒドロキシキノリン)マグネシウムをそれぞれ発光層として用いた。操作条件は実施例1の記載と同様であった。ただし金属錯体の供給源温度はそれぞれ330℃(実施例9)および410℃(実施例10)であった。表IIに結果を示す。

上記各実施例に示した効率を便宜のため第2図にプロットした。第2図の点線は傾向を示すにすぎず、いずれかの方法による最適なものを表わすものではない。そこに示されたデータは関係式

$$\log(\text{電力駆換効率}) = \log(\text{EL電子効率}) + \log K$$

(上記式中Kは切片(intercept)であり、駆動電圧によって一部制御される係数である)に従うとはほぼ直線状である。駆動電圧(第1図の点線26)の値が上がるのに伴って、第2図の曲線は下方へ移動する。従ってより高い駆動電圧では、同一のEL電子効率でも、もはや希望する $9 \times 10^{-4}$  W/Wの電力駆換効率を与えないようになるであろう。

#### 4. [図面の簡単な説明]

第1図は試膜に接した本発明装置の一部の概略的断面図であり。

第2図は本発明装置に関する電力駆換効率対エレクトロルミネッセント電子効率を示す対数-対数グラフである。

図中の各記号は下記のものを表わす。

- 10:エレクトロルミネッセント装置;  
 12:陽極; 14:ガラス製支持体;  
 16:半透明被膜;  
 18:正孔インジェクション層; 20:発光層;  
 22:陰極; 24:リードワイヤ;  
 26:電源。

特許出願人 イー・ストマン・コダック・カンパニー

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三

(外4名)

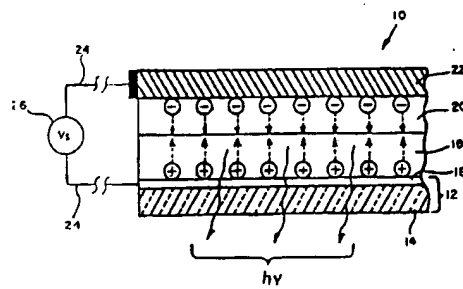


FIG. 1

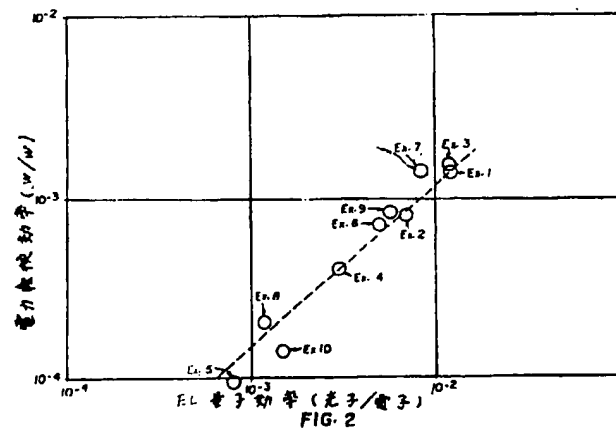


FIG. 2